

Excerpt Translation

Japanese Patent Application Laid-Open No. 2004-70032

* * * * *

Claim 1

1. A cured resin pattern forming method comprising the following steps of:

applying a radiation-sensitive resin composition on a substrate to form a layer;

irradiating the layer with radiation via a mask and thereafter developing the same to thereby form predetermined resin patterns;

then applying radiation to the whole surface of the layer of the radiation-sensitive resin composition containing the resin patterns to thereby photo-cure the layer of the radiation-sensitive resin composition;

thereafter further curing the radiation-sensitive resin composition by annealing;

using an irradiation apparatus with a high pressure mercury lamp as a light source upon irradiation via the mask;

cutting off a radiation of 300nm or less by use of a filter;

irradiating the whole surface of the layer with radiation containing radiation having a wavelength ranging from 250nm to 300nm upon application of the

radiation to the whole surface thereof; and

allowing a dose of the radiation applied to the whole surface to be greater than a dose of the radiation applied via the mask.

* * * * *

[0014]

After the formation of the predetermined resin patterns according to the above procedure, radiation containing a wavelength ranging from 250nm to 300nm is applied to the whole surface upon irradiation of the whole surface with the radiation. As the radiation, may be mentioned, ultraviolet light or deep ultraviolet light. The wavelength of ultraviolet light or far ultraviolet light to be used ranges from 180nm to 380nm and contains a wavelength shorter than the wavelength of radiation applied via the mask. Here, the dose of the radiation applied to the whole surface per unit area is greater than the dose of the radiation applied via the mask and is normally equivalent to 2 to 15 times, preferably, 2.5 to 10 times the dose of the radiation applied via the mask. Finally, the step of forming the cured resin patterns according to the thermosetting process is terminated. In the present thermosetting process, annealing is done at temperatures of 150°C to 250°C, preferably, 180°C to 240°C for a heating hour ranging from 5 minutes to 90 minutes, preferably, 15 minutes to 90 minutes by using a hot plate, a ventilating drying

machine, etc. Also the thermosetting process is done under an air or nitrogen atmosphere. As crosslinking proceeds at full-face exposure and the heavy average molecular weight of the resin patterns increases, the softening in the thermosetting process tends to be suppressed. Further, the difference between the angle which the section of each post-development resin pattern forms with the substrate surface and the angle which the section of each cured resin pattern formed by further full-face exposing or heat-curing each resin pattern forms with the substrate surface, becomes small. When the difference between both angles ranges from over 0.1° to under 40° , preferably, over 5° to under 30° , more preferably, over 10° to under 25° , there is preferably a tendency to maintain high resolution even after thermosetting.

* * * * *

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-70032

(P2004-70032A)

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int.Cl.⁷G03F 7/40
H01L 21/027

F I

G03F 7/40 511
G03F 7/40 501
H01L 21/30 570
H01L 21/30 571

テーマコード(参考)

2H096
5F046

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-229607 (P2002-229607)
(22) 出願日 平成14年8月7日(2002.8.7)(71) 出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(74) 代理人 100093285
弁理士 久保山 隆
(74) 代理人 100113000
弁理士 中山 亨
(74) 代理人 100119471
弁理士 榎本 雅之
(72) 発明者 八子 由子
大阪市此花区春日出中3丁目1番98号
住友化学工業株式会社内
Fターム(参考) 2H096 AA25 AA27 AA28 BA09 EA02
EA11 HA03 HA05
5F046 KA04 LA18

(54) 【発明の名称】 硬化樹脂パターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 目的とする形状の硬化樹脂パターンを容易に形成できる方法を提供する。

【解決手段】 基板上に感放射線性樹脂組成物を塗布して層を形成し、マスクを介して放射線を照射したのち、現像して所定の樹脂パターンを形成し、次いで前記の樹脂パターンを含む感放射線性樹脂組成物の層全面に、放射線を照射して、前記の感放射線性樹脂組成物層を光硬化した後、さらに熱処理によって硬化を行う硬化樹脂パターンの形成方法において、マスクを介しての照射において高圧水銀ランプを光源とする照射装置を用い、フィルタを用いて300nm以下の放射線は遮断し、かつ前記の層全面への放射線照射において250～300nmの波長の放射線を含む放射線を照射し、マスクを介しての照射量より全面への照射量が大きい硬化樹脂パターンの形成方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基板上に感放射線性樹脂組成物を塗布して層を形成し、マスクを介して放射線を照射したのち、現像して所定の樹脂パターンを形成し、次いで前記の樹脂パターンを含む感放射線性樹脂組成物の層全面に、放射線を照射して、前記の感放射線性樹脂組成物層を光硬化した後、さらに熱処理によって硬化を行う硬化樹脂パターンの形成方法において、マスクを介しての照射において高圧水銀ランプを光源とする照射装置を用い、フィルタを用いて300nm以下の放射線は遮断し、かつ前記の層全面への放射線照射において250～300nmの波長の放射線を含む放射線を照射し、マスクを介しての照射量より全面への照射量が大きい硬化樹脂パターンの形成方法。

10

【請求項 2】

現像後の樹脂パターンの基板に対して垂直な断面において、断面の稜線と基板面とのなす角度（ただし、樹脂パターン側の角度をいう。）と、前記の樹脂パターンをさらに、全面露光、熱硬化して形成した硬化樹脂パターンの基板に対して垂直な断面において断面の稜線と基板面となす角度との差が0.1度以上40度以下であることを特徴とする請求項1に記載の硬化樹脂パターン形成方法。

【請求項 3】

マスクを介しての放射線照射と、層全面への照射とを同一の装置で行うことを特徴とする請求項1または2に記載の硬化樹脂パターン形成方法。

【請求項 4】

マスクを介しての放射線照射において、前記のマスクとしてソーダライムガラス製マスクを使用することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化樹脂パターン形成方法。

20

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、硬化樹脂パターンの形成方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

硬化樹脂パターンは、例えば、透過型薄膜トランジスタ（TFT、Thin Film Transistor）型液晶表示装置や有機EL表示装置に使用されるTFTの絶縁膜、反射型TFT液晶表示装置や有機EL表示装置に使用される拡散反射板、有機EL素子用絶縁膜、液晶表示装置のフォトスペーサ、固体撮像素子等のマイクロレンズ、カラー固体撮像素子に組み込まれて表示画像をカラー化するために用いられるカラーフィルタを形成するための着色パターン、カラー液晶表示装置に組み込まれて表示画像をカラー化するために用いられるカラーフィルタを形成するための着色パターンなどとして有用である。例えば、テーパ形状、逆テーパ形状など、それぞれの用途ごとに目的とする断面の形状が設計されるため、感放射線性樹脂組成物を用いて硬化樹脂パターンを形成する場合には、その設計された断面形状どおりに硬化樹脂パターンを形成する必要がある。

従来の硬化樹脂パターンの形成方法は、まず基板上に感放射線性樹脂組成物を所定の膜厚にスピンナーを用いて基板を回転させながら塗布したあと、プリベークする。前記のプリベーク後の感放射線樹脂組成物からなる膜を光露光法などによって露光し、所定の現像液で現像する。現像を停止させるためにリンス、水洗し、乾燥を行い所定の樹脂パターンを作成する。次に熱処理による硬化を行い、硬化樹脂パターンを形成する。この際に、熱による樹脂パターンの軟化と熱硬化反応による樹脂パターンの硬化との兼ね合いを調整して、設計された断面形状通りにすることが行なわれていた。しかし、このような調整は工業的には極めて困難であった。現像後の樹脂パターンのガラス転移温度が低い場合には、熱処理による硬化よりも樹脂パターンの軟化のほうが速く、樹脂パターンが融けてしまうために、目的とする形状の硬化樹脂パターンが得られないという問題があった。また、従来のキノンジアジド化合物を含むポジ型感放射線性樹脂組成物において、現像・乾燥後に、

30

40

50

形成されたパターン全面に露光が行なわれているが、これは形成されたパターンを透明化するためのみに行なわれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、目的とする形状の硬化樹脂パターンを容易に形成できる方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

そこで本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の硬化樹脂パターンの形成方法によって、上記の問題点を解決できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、基板上に感放射線性樹脂組成物を塗布して層を形成し、マスクを介して放射線を照射したのち、現像して所定の樹脂パターンを形成し、次いで前記の樹脂パターンを含む感放射線性樹脂組成物の層全面に、放射線を照射して、前記の感放射線性樹脂組成物層を光硬化した後、さらに熱処理によって硬化を行う硬化樹脂パターンの形成方法において、マスクを介しての照射において高圧水銀ランプを光源とする照射装置を用い、フィルタを用いて300nm以下の放射線は遮断し、かつ前記の層全面への放射線照射において250～300nmの波長の放射線を含む放射線を照射し、マスクを介しての照射量より全面への照射量が大きい硬化樹脂パターンの形成方法を提供する。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の硬化樹脂パターン形成方法において使用される基板としては、例えば、ガラス板、シリコンウェハなどが挙げられる。前記の基板には、TFTやCCDの回路、カラーフィルタなどが形成されていてもよい。

感放射線性樹脂組成物を基板の上に塗布する方法は、例えば、スピンコート、ロールコート、スリットコートなどにより行なわれる。塗布後、加熱乾燥（プリベーク）や真空乾燥して溶剤を揮発させることによって、感放射線性樹脂組成物層が形成されるが、溶剤を揮発させた後の感放射線性樹脂組成物層は、感放射線性樹脂組成物の固形分からなり、揮発成分をほとんど含まない。また、この感放射線性樹脂組成物からなる層の厚みは、例えば、0.5～10μm程度である。

【0006】

次いで、感放射線性樹脂組成物層に、ガラス等の基板上にクロム等でパターンを形成したマスクを介して放射線を照射する。マスクのパターンは、目的とするパターン形状に応じて適宜選択される。マスクを介しての照射において高圧水銀ランプを光源とする照射装置を用い、フィルタを用いて300nm以下の放射線は遮断し、300nmより長い波長の放射線を照射する。遮断の程度は、本発明の目的を損なわない程度であればよい。フィルタとしては、ソーダライムガラス製のフィルタが好ましい。ソーダライムガラスは、320nm以下の紫外線を遮断することが知られている。ソーダガラスをマスクの基板として用いると、光源からの特定波長カットフィルタと、目的とするマスク基板とを兼ねることができるので、光学系を簡略化でき、好ましい。

【0007】

次に、この感放射線性樹脂組成物層を現像する。現像方法としてはパドル式、ディップ式、スプレー式等の方法を用いることができる。現像液としては、アルカリ水溶液が用いられる。アルカリ水溶液としては、アルカリ性化合物の水溶液が用いられ、アルカリ性化合物は、無機アルカリ性化合物であってもよいし、有機アルカリ性化合物であってもよい。無機アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸二水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、アンモニアなどが挙げられる。

【0008】

有機アルカリ性化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エタノールアミンなどが挙げられる。前記のアルカリ性化合物は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。現像液は、現像液100質量部あたりアルカリ性化合物を通常0.1～10質量部、好ましくは0.2～5質量部含有する。

【0009】

現像液は、界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤などが挙げられる。

10

【0010】

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルなどのポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン／オキシプロピレンブロック共重合体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンなどが挙げられる。

【0011】

カチオン系界面活性剤としては、例えば、ステアリルアミン塩酸塩などのアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドなどの第四級アンモニウム塩などが挙げられる。

20

【0012】

アニオン系界面活性剤としては、例えば、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、オレイルアルコール硫酸エステルナトリウムなどの高級アルコール硫酸エステル塩、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウムなどのあるキル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウムなどのあるキルアリールスルホン酸塩などが挙げられる。これらの界面活性剤は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0013】

また、現像液は、有機溶剤を含有していてもよい。前記の有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノールなどの水溶性の有機溶剤などが挙げられる。現像によって、感放射線性樹脂組成物からなる層のうちの、マスクを介した露光において光が照射された領域が現像液に溶解し、光が照射されなかった領域が現像液に溶解することなく残って、樹脂パターンを形成する。現像後、水洗、乾燥して、所定のパターンを形成することができる。

30

【0014】

以上の手順で所定の樹脂パターンを形成した後、全面への放射線照射において250～300nmの波長を含む放射線を照射する。前記の放射線として、紫外線または深紫外線が挙げられる。使用される紫外線または遠紫外線の波長は180～380nmであり、マスクを介して照射する放射線より短い波長を含む。また、ここで全面に射する放射線の単位面積あたりの照射量は、マスクを介して放射線を照射する照射量よりも大きく、マスクを介しての照射に対して、通常2～15倍、好ましくは2.5～10倍である。

40

最後に熱硬化工程によって硬化樹脂パターンの形成工程を終了させる。この熱硬化工程はホットプレート、通風乾燥機等を用いて150℃～250℃、好ましくは180℃～240℃、加熱時間は5分～90分、好ましくは15分～90分で熱処理を行う。また熱硬化工程は空気もしくは窒素雰囲気下で行われる。全面露光において架橋が進み、樹脂パターンの重量平均分子量が大きくなるほど、熱硬化工程での軟化が抑制される傾向があり、現像後の樹脂パターンの断面が基板面となす角度と、前記の樹脂パターンをさらに、全面露光、熱硬化して形成した硬化樹脂パターンの断面が基板面となす角度の差が小さくなる。前記の角度の差が0.1度以上40度以下、好ましくは5度以上30度以下、より好ましくは10度以上25度以下であると、熱硬化後にも高い解像性を維持する傾向があり好ましい。

50

【0015】

本発明の硬化樹脂パターンの形成方法は、例えば、TFT基板に使用される絶縁膜、拡散反射板、有機EL素子用絶縁膜、着色パターンの形成方法として有用である。

【0016】

【実施例】

上記において、本発明の実施の形態について説明を行なったが、上記に開示された本発明の実施の形態は、あくまで例示であって、本発明の範囲はこれらの実施の形態に限定されない。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示され、さらに特許請求の範囲の記載と均等の意味及び範囲内でのすべての変更を含むものである。以下、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

10

【0017】

合成例1

攪拌機、冷却管及び温度計を装着した200mLの四つ口フラスコに、以下の原料を仕込んで、窒素気流下、四つ口フラスコを油浴に浸し、フラスコ内温を85～95℃に保ちながら3時間攪拌して反応を行い、樹脂A1を得た。この樹脂A1のポリスチレン換算重量平均分子量は15,000であった。

メタクリル酸

6.6g

シクロヘキシルメタクリレート

11.4g

3-エチル-3-メタクリロキシメチルオキシセタン

17.8g

 α -ヒドロキシイソブタン酸メチル

83.3g

20

アゾビスイソブチロニトリル

0.9g

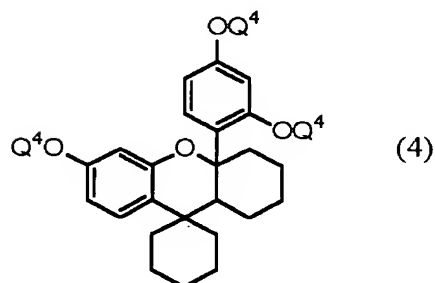
【0018】

実施例1

(A) 樹脂A1 (100質量部)、

(B) 式(4)

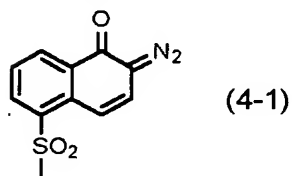
【0019】



【0020】

(式中、 Q^4 は、式(4-1)で示される置換基を示す。)

【0021】



【0022】

で示される化合物 (25質量部)、

(C) N-メチルスルホニルオキシフタルイミド (1質量部)、

(E) α -ヒドロキシイソブタン酸メチル (474質量部) を、約23℃で混合したのち

50

、孔径1.0 μm のカートリッジフィルターを通して加圧濾過して、感放射線性樹脂組成物を濾液として得た。

【0023】

面積が5.08 cm \times 5.08 cmの透明ガラス基板〔コーニング社製、「#7059」〕(2)を中性洗剤で洗浄した後、水で洗浄し、アルコールでリンスして乾燥した後、その表面上に、上記で得た感放射線性樹脂組成物をスピンコートし、ホットプレートで100 $^{\circ}\text{C}$ /2分間加熱(プリベーク)して感放射線性樹脂組成物層(1)を膜厚が3.5 μm 〔(株)アルバック製、「DEKTAK 3」で測定〕になるように形成した(図1(a))。

【0024】

その後、この感放射線性樹脂組成物層(1)に、超高圧水銀ランプ(ウシオ電機(株)製USH-2500)を光源にもつマスクアライナー〔ミカサ(株)製、「M-2Li型」〕を用いて、ソーダライムガラス製ポジマスク(3)を介して313 nm以下の波長の光を遮断した放射線(4)を照射して、露光した(図1(b))。ポジマスク(3)としては、線幅20 μm のラインアンドスペースパターンを透明膜に間隔20 μm で形成するためのポジマスクを用いた。放射線(4)は、波長365 nm基準での強度が200 mJ/cm 2 となるように照射した。

【0025】

露光後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(100質量部中にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを0.2質量部含有する。)を用いて、23 $^{\circ}\text{C}$ で70秒間現像したのち、超純水で洗浄し、乾燥した。得られた樹脂パターンの基板に対して垂直な断面において、断面の稜線と基板面とのなす角度(ただし、樹脂パターン側の角度をいう。)を測定すると、48度であった。乾燥後、同じ超高圧水銀ランプを用いてマスクを介さずに全面に互って放射線(波長365 nm基準での強度は500 mJ/cm 2)を照射した。次いで、樹脂パターンが形成されたガラス基板をクリーンオープン中220 $^{\circ}\text{C}$ で30分間加熱して、硬化樹脂パターン(5)を形成した(図1(c))。

【0026】

得られた硬化樹脂パターン(5)は、間隔20 μm で平行に並んだ線状のパターン(幅20 μm)の厚み(T1)を膜厚計〔(株)アルバック製、「DEKTAK 3」〕を用いて測定したところ、3 μm であった。また、硬化樹脂パターンの基板に対して垂直な断面において、断面の稜線と基板面とのなす角度を測定すると、38度であった。

【0027】

実施例2

実施例1で得られた感放射線樹脂組成物を用い、現像後の全面露光の露光量を1000 mJ/cm 2 にする以外は、実施例1と同様の操作を行い、硬化樹脂パターンを形成した。その結果、硬化樹脂パターンの基板からの角度は43度であった。

【0028】

実施例3

実施例1の(C)N-メチルスルホニルオキシフタルイミド(1質量部)をフォトイニシエーター2074〔ローディア製〕(1質量部)に変更する以外は同様の操作により感放射線性樹脂組成物を得た。

常法により洗浄した4インチシリコンウェハ上に、上記で得た感放射線性樹脂組成物をスピンコートし、ホットプレートで100 $^{\circ}\text{C}$ /2分間加熱(プリベーク)して感放射線性樹脂組成物層(1)を膜厚が2.6 μm 〔大日本スクリーン(株)製、「ラムダエース」で測定〕になるように形成した(図1(a))。

【0029】

その後、この感放射線性樹脂組成物層(1)に、i線ステッパ〔(株)ニコン製「NSR-1755i7A」〕を用いて露光した(図1(b))。ポジマスク(3)としては、線幅20 μm 透明膜に3 μm コンタクトホール形成するためのポジマスクを用いた。放射線(4)は波長365 nmで、強度が250 mJ/cm 2 となるように照射した。

【0030】

露光後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（100質量部中にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを0.2質量部含有する。）を用いて、23℃で70秒間現像したのち、超純水で洗浄し、乾燥した。実施例1と同様に、得られた樹脂パターンの基板に対して垂直な断面において、断面の稜線と基板面とのなす角度を測定すると、90度であった。乾燥後、DUVランプ〔ウシオ電機（株）製「UXM-501MD」〕を用いてマスクを介さずに全面に互って放射線（波長313nm基準での強度は300mJ/cm²）を照射し、クリーンオープン中220℃で30分間加熱して、硬化樹脂パターン（5）を形成した（図1（c））。

得られた3μmコンタクトホールパターン（間隔9μm）を含む硬化樹脂パターン（5）の厚み（T₁）を膜厚計〔大日本スクリーン（株）製、「ラムダエース」〕を用いて測定したところ、2μmであった。また、硬化樹脂パターンの基板に対して垂直な断面において、断面の稜線と基板面とのなす角度を測定すると、53度であった。

【0031】

実施例4

実施例3で得られた感放射線樹脂組成物を用い、現像後の全面露光の露光量を600mJ/cm²にする以外は、実施例3と同様の操作を行い、硬化樹脂パターンの基板に対して垂直な断面において、断面の稜線と基板面とのなす角度は63度であった。

【0032】

比較例1

実施例1で得られた感放射線樹脂組成物を用い、現像後の全面露光を行わない以外は、実施例1と同様の操作を行い、硬化樹脂パターンを形成した。その結果、20μmのラインアンドスペースパターンはポストバークで融けてしまい、形成することができなかった。

【0033】

比較例2

実施例3で得られた感放射線樹脂組成物を用い、現像後の全面露光の露光量を100mJ/cm²にする以外は、実施例1と同様の操作を行い、硬化樹脂パターンを形成した。その結果、3μmコンタクトホールパターンはポストバークにより埋まり、形成することができなかった。

【0034】

【発明の効果】

本発明の硬化樹脂パターン形成方法では、パターンの断面角度の制御性に優れる硬化樹脂パターンを容易に形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて透明膜を形成する工程を示す模式図である。

【符号の説明】

- | | |
|---------------|-------------|
| 1：感放射線性樹脂組成物層 | 11：放射線未照射領域 |
| 12：放射線照射領域 | |
| 2：基板 | |
| 3：ポジマスク | |
| 4：放射線 | |
| 5：透明膜 | |

【図1】

